

~~AB~~  
AD

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-184079

(43)Date of publication of application : 15.07.1997

---

(51)Int.Cl.

C23C 22/18

C23C 22/07

C23C 22/80

C23C 22/82

F02F 5/00

F16J 9/26

---

(21)Application number : 08-298240 (71)Applicant : RIKEN CORP

(22)Date of filing : 22.10.1996 (72)Inventor : ICHIMURA KAZUHIKO

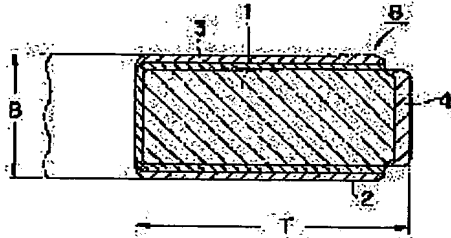
---

(30)Priority

Priority number : 07305079 Priority date : 30.10.1995 Priority country : JP

---

(54) WEAR RESISTANT MEMBER



(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a piston ring with excellent wear resistance over a long period by forming a phosphate chemical conversion coating and a film containing solid lubricant grains on the surface of a piston ring for internal combustion engine.

**SOLUTION:** After the surface, excluding outside peripheral surface, of a base material 1 of a piston ring of internal combustion engine, particularly a first compression ring 8, is previously subjected to surface conditioning treatment with Ti colloid, a first treating film 2 by phosphate such as manganese phosphate is formed. Subsequently, a second lubricant layer

3, composed of heat- and wear-resistant resin such as polyamideimide and dispersedly containing a solid lubricant such as MoS<sub>2</sub> having 1-2μm average grain size, is formed on the above film 2 to 3-13μm thickness. By embedding the MoS<sub>2</sub> grains, contained in the second film 3, among the crystalline grains in the surface of the first film 2, the falling of the MoS<sub>2</sub> grains resulting from the wear of the surface film 3 with the lapse of time can be prevented. Moreover, the surface of a cylinder made of Al alloy, as a mating material of sliding, can keep excellent durability for a long period without requiring anodic oxidation treatment.

AD

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-184079

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 22/18			C 2 3 C 22/18	
22/07			22/07	
22/80			22/80	
22/82			22/82	
F 0 2 F 5/00			F 0 2 F 5/00	F
審査請求 未請求 請求項の数10 F D (全 9 頁) 最終頁に続く				

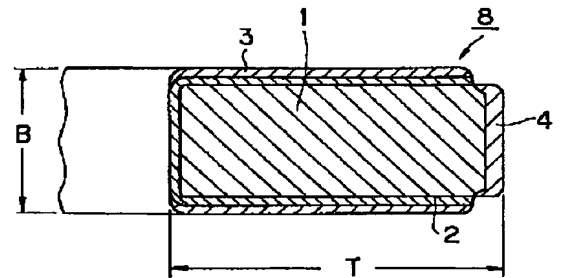
(21) 出願番号	特願平8-298240	(71) 出願人	000139023 株式会社リケン 東京都千代田区九段北1丁目13番5号
(22) 出願日	平成8年(1996)10月22日	(72) 発明者	市村 和彦 新潟県柏崎市北斗町1-37 株式会社リケン 柏崎事業所内
(31) 優先権主張番号	特願平7-305079	(74) 代理人	弁理士 村井 卓雄
(32) 優先日	平7(1995)10月30日		
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 耐摩耗部材

(57) 【要約】

【課題】 アルミニウム合金製ピストンのリング溝においてピストンリングとピストンが衝突することによるアルミニウム合金の凝着摩耗を防止し、ピストン、ピストンリング双方の摩耗を低減し、耐久性を付与する。

【解決手段】 圧力リング8の基体1の少なくとも上下面に磷酸マンガンの層2を設け、その結晶粒子間の隙間に平均粒径1～2  $\mu$ m二硫化モリブデンが分散した潤滑剤層3を設ける。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基体上に形成され、磷酸塩化成処理皮膜からなる第一の被覆層と、この第一の被覆層上に形成され、固体潤滑剤の粒子を含有する第二の被覆層との積層構造を有する耐摩耗部材において、前記磷酸塩化成処理膜の最表面部の結晶粒子の間に隙間が形成され、この隙間が前記固体潤滑剤の粒子を埋収する幅及び深さを有することを特徴とする耐摩耗部材。

【請求項2】 多数の前記固体潤滑剤粒子の大部分を前記隙間に埋収したことを特徴とする請求項1記載の耐摩耗部材。

【請求項3】 前記磷酸塩化成処理皮膜が磷酸マンガンからなる請求項1又は2記載の耐摩耗部材。

【請求項4】 前記固体潤滑剤の平均粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ である請求項1から3までの何れか1項記載の耐摩耗部材。

【請求項5】 前記固体潤滑剤が二硫化モリブデンである請求項1から4までの何れか1項の耐摩耗部材。

【請求項6】 摺接する相手材がアルミニウム合金である請求項1から5までの何れか1項記載の耐摩耗部材。

【請求項7】 前記アルミニウム合金が陽極酸化されていない請求項6記載の耐摩耗部材。

【請求項8】 前記第一の被覆層及び第二の被覆層が、アルミニウム合金製ピストンに装着されるピストンリングの少なくとも上下面に形成されている請求項7記載の耐摩耗部材。

【請求項9】 前記磷酸塩化成処理の前に前記基体にチタンコロイドによる表面調整処理を施したことを特徴とする請求項2から8までの何れか1項記載の耐摩耗部材。

【請求項10】 第二の被覆層の厚さが $3\sim 13\mu\text{m}$ である請求項4から9までの何れか1項記載の耐摩耗部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、耐摩耗部材に関し、特にアルミニウム合金と衝撃的に接当する耐摩耗部材、例えばアルミニウム合金製ピストンと組み合わせて用いられる内燃機関用ピストンリングに関し、特に好適な耐摩耗表面層を有するピストンリングに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、自動車等の内燃機関は、出力の増大化、高速回転化の傾向にあり、このため、ピストンリング、とりわけ第一圧力リングにかかる圧力及び熱負荷が増大している。又自動車等の内燃機関には、アルミニウム合金製のピストンが広く採用されているために、後述する凝着摩耗が起こり易くなっている。

【0003】図11は、自動車用ガソリンエンジンのピストン周辺を抽出して示す断面図である。このガソリン

エンジンは、ピストン11の2回の往復動の過程で、吸気、圧縮、燃焼、排気の4行程を経過し、これを繰り返す4サイクルエンジンであり、ピストン11の往復動によって連結桿17を介してクランク軸を回転させる。図11ではクランク軸は均合い用の錘18のみが現れている。

【0004】図11は、圧縮行程の最後の状態を示しており、吸気バルブは閉状態にあり、既に吸気行程にて、吸気マニホールド29、シリンダヘッド21の吸気孔22を経てシリンダボア中に導入され、霧状ガソリンと空気とからなる混合ガスが、ピストン11の復動（上昇）によって燃焼室25内に圧縮されている。この状態で点火プラグ24を作動させると、混合ガスが爆発的に燃焼し、ピストン11を往動（下降）させる。ピストン11には、上から順に、シリンダライナ15との気密を保持するための第一圧力リング12及び第二圧力リング13並びに潤滑油（オイル）を適量供給するための油掻きリング14が夫々リング溝に嵌装されており、これらピストンリングのうちで、特に第一圧力リング12は燃焼ガスによって高温に曝されることになる。

【0005】吸気バルブ23は吸気行程でのみ開状態にあり、排気バルブ（吸気バルブ23の陰になって図には現れない）は排気行程でのみ開状態にある。バルブの開閉は、カム28の回転によって従動するロッカアーム27を介してなされ、バルブは弁ばね26によって常に閉状態の方向に付勢されている。

【0006】図9、図10に拡大して示すように、ピストンリング12、13、14はピストン11のリング溝11a、11bの両側面に僅かなクリアランスを以て嵌装されている。

【0007】ところで、一般に、相手部材と接触する耐摩耗部材は、相手部材との接触による部材自身の摩耗が少ないことと、相手部材の摩耗も少ないこととの双方の面からの耐摩耗性が望まれる。従って、本明細書で「耐摩耗」とは、例えばピストンリングについて言うとその上下面の摩耗と、リング溝におけるピストンの摩耗との双方が少ないことを意味するものである。

【0008】圧力リング12、13は、ピストン11の下降時には、図9に示すようにリング溝11a、11bの上側側面に接当し、ピストン11の上昇時には、図10に示すようにリング溝11a、11bの下側側面に接当する。これらの接当は高い頻度で繰り返され、接当の都度ピストンリングは衝撃にさらされる。この衝撃的接当は、エンジンが高速回転になる程激しくなる。その上、ピストン11の往復動時には、圧力リング12、13はリング溝中で不規則に回転するので、ピストンリングの上下面は、リング溝側面に対する衝撃的接当の他に更に摺動を受けることになる。

【0009】上記に加えて、特に第一圧力リング12は、燃焼ガスによって高温に曝されて極めて苛酷な環境

下に置かれ、ピストン11の材料であるアルミニウム合金との間でアルミニウム合金の凝着摩耗（アルミニウム合金が軟化してピストンリングに塗り取られ第一圧力リングに付着する現象）を起こし、これによるピストン側のリング溝側面における摩耗が進行する。この摩耗は、燃焼ガスがリング溝を経由して吹き抜けるいわゆるブローバイを促進し、エンジンの出力低下を惹き起こす。

【0010】従来から、上記の問題を解決するため、ピストン側での対策としてピストンに陽極酸化による硬質アルマイト処理を施すこと、及びピストンリング側の対策として磷酸塩化成処理をピストンリング上下面に施すことが行われていた。前者の硬質アルマイト処理は、凝着摩耗の防止に有効ではあるが処理コストが高い。後者による磷酸マンガン皮膜の形成は、エンジン運転の初期には凝着摩耗の防止に有効であるが、皮膜の耐久性が低く、長期間の凝着摩耗防止効果を期待することができない。

【0011】上記の対策のほかに、ピストンリングの少なくとも上下面に磷酸塩皮膜を施し、その上に固体潤滑剤を含有する耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜を形成する対策が、実開昭60-82552号公報に開示されている。また、ピストンリングの少なくとも下面に窒化層を形成し、この窒化層の下面上に固体潤滑剤を含有する耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜を形成する対策が、特開平1-307568号公報に開示されている。これら公報にて開示された対策でも、当初、耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜に保持されていた固体潤滑剤が摩滅したり脱落したりして、該皮膜の摺動機能が失われるようになると、凝着摩耗が発生することがあった。

【0012】本発明は、上記の事情に鑑みてなされたものであって、苛酷な接当条件下で使用しても、摩耗が少なく、相手接当材の摩耗も少なく、長期間に亘って優れた耐摩耗性を示す耐摩耗部材、特にピストンリングを提供することを目的としている。

#### 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明は上記課題を解決するためになされたものであって、基体上に形成され、磷酸塩化成処理による第一の皮膜層と、この第一の被覆層上に形成され、固体潤滑剤の粒子を含有する第二の被覆層との積層構造を有する耐摩耗部材において、磷酸塩化成処理膜の最表面部の結晶粒子の間に隙間が形成され、この隙間が前記固体潤滑剤の粒子を埋収する幅及び深さを有することを特徴とする。より好ましくは、多数の固体潤滑剤粒子の大部分を前記隙間に埋収する。

#### 【0014】

【発明の実施形態】本発明において、第一の被覆層は深さ／幅比が大きい微細凹部を形成できる磷酸マンガン化成処理皮膜であることが望ましい。また、第二の被覆層中の固体潤滑剤の粒子は平均粒径1～2μmであり、又第二の被覆層の厚さが3～13μmであると、固体潤滑

剤粒子の埋収性の面で望ましい。なお、この厚さは表面層断面を光学顕微鏡で観察して磷酸塩化成処理皮膜の微細凹凸の最も深い部分から測定するものとする。上記実施形態では、平均粒径1～2μmの二硫化モリブデン粒子などと、これを含有・分散する耐熱・耐摩耗性樹脂より構成される第二の被覆層は耐摩耗部材に良好な潤滑機能及び低摩擦機能を持続的に維持する。固体潤滑剤には、二硫化モリブデン以外に二硫化タングステン、ボロンナイトライド(hBN)、黒鉛等のトライボロジにおいて公知の固体潤滑剤が使用できる。

【0015】本発明に基づく耐摩耗部材はアルミニウム合金製部材に摺接する部材として好適である。この場合、アルミニウム合金は陽極酸化を施さなくとも、十分に耐久性がある摺動性能が得られる。但し、ピストンに陽極酸化を施してもピストンリングの著しい摩耗は避けられる。特に、本発明に基づく表面層は、ピストンリングの少なくとも上下面に形成される表面層として好適である。また、潤滑剤層のバインダとしては、ポリアミドイミドのほかに、他の適宜のバインダ樹脂、例えばエポキシ、ポリイミドや潤滑機能を有するポリテトラフルオロエチレン(PTFE)が使用可能である。

#### 【0016】

【作用】従来、例えば実開昭60-82552号公報の表面層では、第一層の磷酸塩化成処理皮膜が主として耐熱性樹脂を固着することによる密着性改善目的で用いられてきたが、耐熱性樹脂皮膜中の固体潤滑剤が耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜表面から脱落することの防止には有効でなかったため、耐熱・耐摩耗性樹脂皮膜の摩滅と共に、この表面で凝着が発生していた。

【0017】これに対し、本発明は、固体潤滑剤粒子の大きさと下地層である磷酸塩化成処理皮膜結晶の隙間に着目した。すなわち、ある種の化成処理による磷酸塩結晶が基体から成長し、成長が終わった最表面には微細な凹凸が多数形成されており、凹部径もしくは幅より固体潤滑剤粒子の寸法を著しく小さくし、同様に凹部の深さより固体潤滑剤粒子の寸法を著しく小さくすると固体潤滑剤粒子が下地層の結晶の隙間に埋収される。このような構成としたことによって、本発明の表面層は時間の経過とともに摩耗しても、固体潤滑剤が脱落して除かれることがほとんどなく、基体表面近くまで固体潤滑機能を維持するので、従来より長く、凝着摩耗の発生が妨げられ、耐久性を向上させることが出来る。

【0018】磷酸塩化成処理皮膜の結晶形態としては、特公平3-25514号公報に、葉状や直方体状のものが示されているが、これらの結晶粒子間には固体潤滑剤粒子の埋収は困難でありかつ、仮に埋収されたとしてもその割合は極少量にすぎないと考えられる。

【0019】具体的な第二被覆層の形成法は、固体潤滑剤粒子、耐熱・耐摩耗性樹脂及びその溶剤を十分に混合した後、これらの混合液を第一の被覆層上に塗布し、次

に乾燥を行って溶剤を蒸発させ、続いて耐熱性樹脂を焼付けして、固体潤滑剤を化成皮膜に固着するという操作よりなるものである。この際第二被覆層は下地の磷酸塩結晶凹部を完全に覆う程度、好ましくは $3\sim 13\mu\text{m}$ の厚さであることが好ましい。

【0020】本願発明は、上記構成としたことから、固体潤滑剤の粒径と下地第一層である化成処理結晶の隙間との間には好ましい関係がある。すなわち、固体潤滑剤の粒径は下地層の結晶間に埋収される必要から細かいほど有利であるが、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 未満では、成膜工程中でバインダとなる耐熱・耐摩耗性樹脂中で凝集を起こし、偏在しやすくなると共に凝集粒子の径は大きくなるので下地結晶の隙間に入り込めなくなる。又、平均粒径が $2\mu\text{m}$ を越えると、下地結晶粒子間に入り込む固体潤滑剤粒子の数が少なくなるので、脱落が多くなる。

【0021】また、固体潤滑剤の平均粒径が $2\mu\text{m}$ を超えると、第二の被覆層中での固体潤滑剤が不安定な状態、例えばバインダー中で固体潤滑剤粒子が被覆されず表面に突出している部分が多くなる状態になり易くなると共に、相手部材との激しい衝突や摺動を繰り返す過程で、固体潤滑剤粒子の先端部に衝撃が集中し、その結果、固体潤滑剤粒子が第二の被覆層から脱落し易く、甚だしくは第二の被覆層の一部が部材から剥奪することがときとしてある。

【0022】上記平均粒径 $1\sim 2\mu\text{m}$ の固体潤滑剤が入り込める結晶の隙間を形成するためには、磷酸マンガン皮膜が好適である。磷酸マンガン化成処理皮膜は母材の鉄の表面に角錐上の結晶を形成するので、固体潤滑剤の粒子が結晶表面の隙間間に入り易い上、耐熱・耐摩耗性樹脂層が密着性よく形成される。固体潤滑剤の平均粒径を $1\sim 2\mu\text{m}$ とすることにより、第二の被覆層の部分的剥奪を防止して摩耗が表面から全体的に進行し、この摩耗を僅小に抑えて安定して長期間の使用に耐えられるようになる。なお、第二の被覆層のバインダ樹脂としては、例えばポリアミドイミドが好適である。二硫化モリブデン等の固体潤滑剤はバインダーとの全体に対して $40\sim 60$ 重量%の範囲内にあることが、低摩擦性及び潤滑性と密着性をバランスする上で、好ましい。本発明に基づく耐摩耗表面層はアルミニウム合金製部材の接触する耐摩耗部材の表面層として好適である。

【0023】図2及び3は化成処理による磷酸マンガン層の結晶粒子31、32を示すSEM像である。図2、図3から、磷酸マンガンの結晶粒子は第一被覆層の最表面において、多面体をその稜辺を上にして多数配列したような形態を呈しており、これらの稜辺間には幅が $10\mu\text{m}$ 弱の隙間が多数存在していることが分かる。

【0024】

【実施例】以下、ピストンリングに本発明を適用した実施例を説明する。

【0025】まず、各実施例に共通する事項について説

明する。

【0026】図1は第一圧力リングの拡大断面図である。第一圧力リング8の寸法は、呼び径 $78\text{mm}$ 、幅(B)  $1.5\text{mm}$ 、厚さ(T)  $2.8\text{mm}$ である。基体1は、弁ばね用シリコンクロム鋼オイルテンパー線(SWOSC-V相当材)であり、基体1の外周面以外の表面に磷酸マンガンの層(第一の被覆層2)が形成され、上下面には第一の被覆層2の上に、バインダ樹脂(ポリアミドイミド)中に二硫化モリブデン粒子が分散してなる潤滑剤層(第二の被覆層3)が形成されている。基体1の外周面には、シリンダライナ(図9、図10の15)と摺接する硬質クロムめっき層4が形成されている。なお、外周面の被覆層は、硬質クロムめっき層に替えて、窒化層或いはモリブデン等の熔射層とすることができる。第二圧力リングも図1と同じ構造として良い。

【0027】第一圧力リング8は次のようにして製造された。基体1は、前記オイルテンパーSWOSC-V材の $1.5\text{mm}\times 2.8\text{mm}$ の矩形断面の線材を素材とし、塑性加工によって呼び径 $78\text{mm}$ の圧力リングの自由状態の形状に成形されたものである。先ず、外周面に通例の方法によって硬質クロムめっき層4を形成し、次いで、以下説明する磷酸塩化成処理によって基体1上に磷酸マンガンの層2を形成した。この際、外周面の硬質クロムめっき層4はマスクし、次の手順によって磷酸マンガンからなる第一の被覆層2を形成した。

【0028】先ず、水酸化ナトリウムと炭酸ナトリウムとの混合液の $16\%$ 水溶液(温度 $50\sim 90^\circ\text{C}$ ；この例では $90^\circ\text{C}$ )に基体1を $3\sim 7$ 分間(以下の各例では3分間)浸漬し、脱脂処理を施す。

【0029】次に、硫酸と磷酸との混酸(混合比4:6、温度 $15\sim 35^\circ\text{C}$ ；以下の各例では $30^\circ\text{C}$ 、濃度 $5\%$ )に浸漬酸処理を施し、表面を清浄にした。

【0030】次に、基体の表面調整のため、チタンコロイドを含む表面調整剤—日本パーカライジング社製の磷酸マンガン系皮膜用調製剤PP=VMA, B(商品名、温度 $25\sim 50^\circ\text{C}$ ；以下の各例では $45^\circ\text{C}$ )—に $30\sim 70$ 秒間(以下の各例では $60$ 秒間)浸漬の処理を施した。

【0031】次に、磷酸マンガン化成処理液—日本パーカライジング社製PF=M5(商品名、温度 $82\sim 85^\circ\text{C}$ )—に $2\sim 5$ 分間(以下の各例では5分間)浸漬の化成処理を施し、磷酸マンガンの層を形成した。このときの処理液の濃度は全酸度(TA)が $21\sim 25\text{Pt}$ (以下の各例では $23\text{Pt}$ )、遊離酸比は $4\sim 7\text{Pt}$ (以下の各例では6)、鉄分が $0.4\sim 3\text{g/l}$ (以下の各例では $1\text{g/l}$ )である。ここで全酸度及び遊離酸比は指示薬による滴定で求めた。

【0032】次に、上下面に、ポリアミドイミドをバインダとし、平均粒径 $0.8\sim 8\mu\text{m}$ の二硫化モリブデンが分散してなる潤滑剤層(第二の被覆層3)を塗布によ

って形成した。二硫化モリブデンの分散量は50重量%である。

【0033】最後に、外周面の硬質クロムめっき層4にラッピング仕上げを施し、図1に示した圧力リング8とする。

#### 【0034】実施例1～7

下記表1に示すように、二硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ ) の平均粒径を変化させ、前述した手順に従って圧力リングを製作した(実施例1～6)。これらの他、固体潤滑剤として二硫化モリブデンに替えて平均粒径1.5  $\mu\text{m}$  のグラファイト(黒鉛)(分散量50重量%)を用い、その他は前記と同様にして圧力リングを作製した(実施例7)。

#### 【0035】比較例1

比較のために磷酸亜鉛化成処理用薬剤(日本パーカライジング社製パルボンド880)を使用した他は実施例1と同じ処理を行った。

(以下余白)

#### 【0036】

#### 【表1】

	固体潤滑剤	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )
実施例1	$\text{MoS}_2$	0.8
実施例2	$\text{MoS}_2$	1.0
実施例3	$\text{MoS}_2$	1.5
実施例4	$\text{MoS}_2$	2.0
実施例5	$\text{MoS}_2$	2.2
実施例6	$\text{MoS}_2$	8
実施例7	黒鉛	1.5
比較例1	$\text{MoS}_2$	0.8

【0037】図4は実施例3による潤滑剤層(第二の被覆層3)のSEM像のスケッチ、図5は実施例6による潤滑剤層(第二の被覆層3)のSEM像のスケッチである。図4、5中、20はバインダ樹脂(ポリアミドイミド)、10は二硫化モリブデン粒子であり、いずれも磷酸マンガン結晶間に埋収されている。

【0038】以上のようにして製造されたピストンリングについて、リング溝内でのピストンに対する摺動、衝撃的接当とピストンリングとの材料相関性を評価するための摩耗試験を行った。

【0039】図6は試験装置の要部を示す概略断面図で

ある。

【0040】試験機は、叩きを行う上下動部5と、これに対向する回転部6とによって構成される。上下動部5は、モータ駆動によるクランク機構(図示省略)によって上下動する。回転部6は、モータ駆動によって垂直回転軸6aの中心軸線を中心にして連続回転又は反転できるようになっている。上下動部5の下端部には、ピストン材のアルミニウム合金からなるディスク7が水平に固定され、ディスク7は上下動部5に内蔵されたヒータによって任意の温度が加熱されるようになっている。回転部6の上面には、ピストンリング8が水平に嵌着により固定され、ディスク7と対向する。

【0041】このような構造により、回転部6が回転すると共に、上下動部5がクランク機構によって上下動し、ピストンリング8の上面がディスク7の下面によって叩かれ、ピストンとこのピストンのリング溝に嵌装されたピストンリングとの衝突及び摺接の状態が再現される。叩きの荷重は、回転部6の下から油圧機構(図示省略)によって任意に設定でき、単位時間当たりの叩き回数及び回転速度も任意に設定できるようにしてある。

【0042】前述した処理が施された圧力リング8を上記試験機に組み付け、ピストン用アルミニウム合金(AC8A-T6)製のディスク7との間で次の条件によって摩耗試験を行った。

潤滑 : 乾式

叩き荷重 : 150 Kgf

叩き回数 : 8回/sec

回転速度 : 連続1方向 2.0mm/sec

ディスク温度 : 280℃

【0043】図7に試験結果を示す。図7には、本実施例との比較のために、上下面に通常の磷酸マンガンの被覆層を設け、潤滑剤層を設けていない圧力リング(比較例2)、比較例2の磷酸マンガンの層にクロム酸化成処理を施してクロメート皮膜を形成した圧力リング(比較例3)について上記と同様の試験を行った結果が併記してある。

【0044】図7から明らかなように、本実施例によるピストンリングは、いずれの比較例によるピストンリングに較べても、ピストンリングの摩耗、ディスク(ピストン用アルミニウム合金製)の摩耗が共に少なく、優れた耐久性を示すことが判る。また、この耐久性は、固体潤滑剤の平均粒径が1～2  $\mu\text{m}$ の範囲内にあると、特に顕著である。

【0045】なお、実施例3によるピストンリングの摩耗試験後の上面のSEM像を図8に示す。図8では、磷酸マンガン結晶粒子9(淡い灰色を呈する)間の隙間

(濃い灰色を呈する)に二硫化モリブデン粒子10(光沢のある黒色を呈する)のほとんどが侵入して隙間を充填しているのが観察される。これに対して、実施例6によるピストンリングでは、二硫化モリブデンの粒子径が

大きいため、これが磷酸マンガンの結晶粒子間の隙間に埋収される粒子割合が少なく、単にバインダーにより接着されている粒子の割合が圧倒的に多い。このため潤滑剤の層が下地の磷酸マンガンの層から僅か乍ら一部剥離する。然し、比較例によるピストンリングに較べれば、耐摩耗性の改善は認められる。

【0046】以上、本発明の実施例を説明したが、本発明の技術的思想に基づいて上記の実施例に種々の変形を加えることができる。

#### 【0047】

【発明の効果】本発明に基づく耐摩耗表面層は、磷酸塩からなる第一の被覆層と、この第一の被覆層上に形成された固体潤滑剤を含有する第二の被覆層との積層構造を有するので、アルミニウム合金製の相手部材と組み合わせて使用した場合でも、アルミニウム合金の凝着摩耗が起こらず、アルミニウム合金製部材の摩耗、耐摩耗表面層の摩耗が共に少ない。

【0048】その上、磷酸塩の結晶粒子間の隙間に侵入した固体潤滑剤が耐摩耗部材の摩耗の進行を抑制するので、長期間に亘って優れた耐摩耗性が保持され、優れた

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例による圧力リングの拡大断面図である。

【図2】磷酸マンガン層のSEM像のスケッチである。

【図3】磷酸マンガン層のSEM像のスケッチである。

【図4】実施例3の潤滑剤層のSEM像のスケッチである。

【図5】実施例6の潤滑剤層のSEM像のスケッチである。

【図6】同摩耗試験機の要部を示す断面図である。

【図7】同摩耗試験の結果を比較例と比較して示すグラフである。

【図8】実施例3での摩耗試験後の潤滑剤層のSEM像のスケッチである。

【図9】ピストン上昇時のピストンとそのリング溝内でのピストンリングとの位置関係を示す拡大部分断面図である。

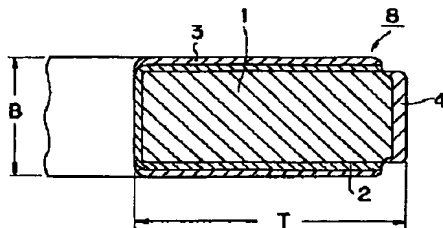
【図10】ピストン下降時のピストンとそのリング溝内でのピストンリングとの位置関係を示す拡大部分断面図である。

【図11】ガソリンエンジンのピストン周辺の断面図である。

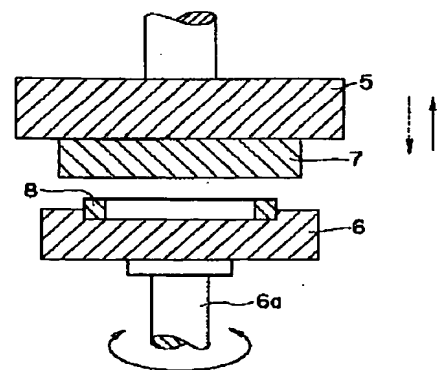
#### 【符号の説明】

- 1... 圧力リングの基体
- 2... 磷酸マンガンの層（第一の被覆層）
- 3... 潤滑剤層（第二の被覆層）
- 4... 硬質クロムめっき層
- 7... アルミニウム合金製ディスク
- 8... 圧力リング
- 9... 磷酸マンガン結晶粒子
- 10... 二硫化モリブデン粒子
- 11... アルミニウム合金製ピストン
- 11a, 11b, 11c... リング溝
- 12... 第一圧力リング
- 13... 第二圧力リング
- 14... 油掻きリング
- 15... シリンダライナ
- 20... バインダ樹脂（ポリアミドイミド）
- 31... 磷酸マンガン結晶粒子
- 32... 磷酸マンガン結晶粒子

【図1】



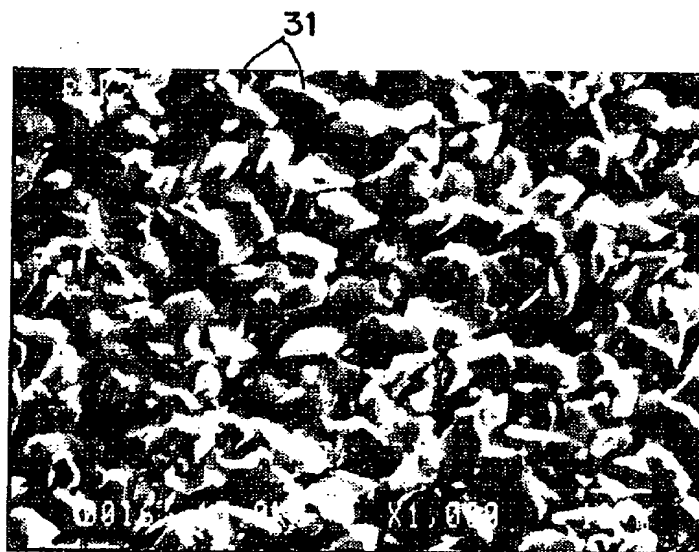
【図6】





【図2】

図面代用写真



x1000

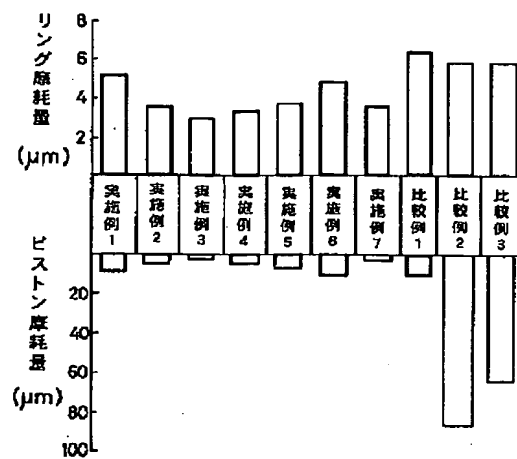
【図3】

図面代用写真

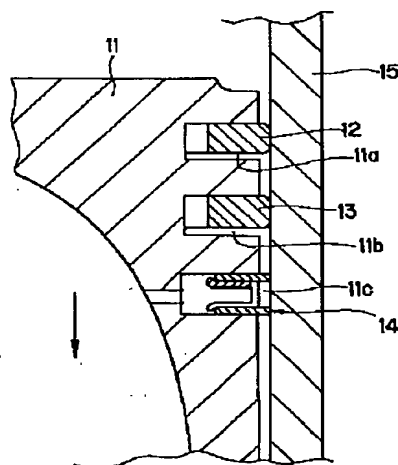


x1000

【図7】

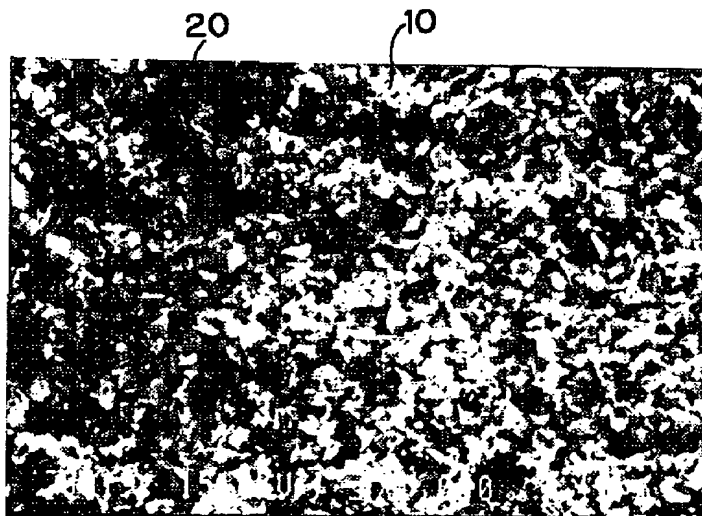


【図9】



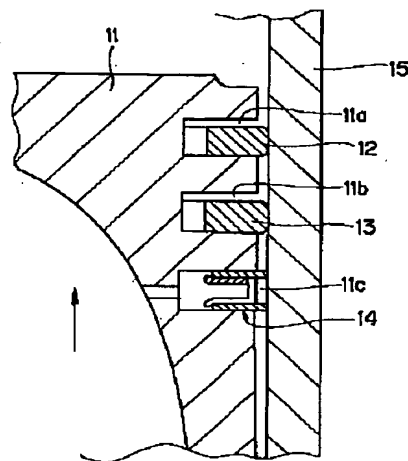
【図4】

図面代用写真

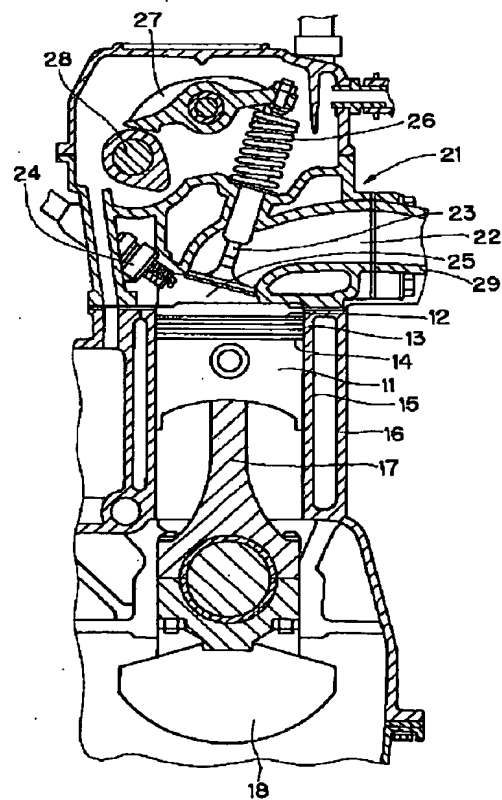


x1000

【図10】

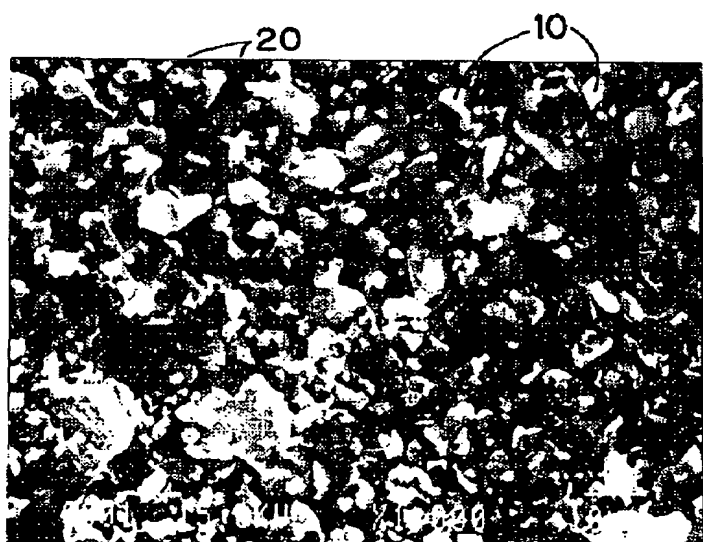


【図11】



【図5】

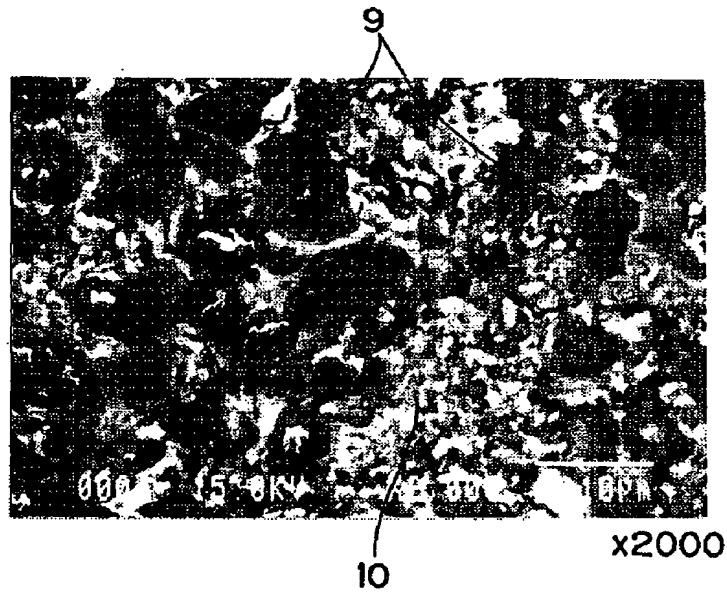
図面代用写真



x1000

【図8】

図面代用写真



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

F 0 2 F 5/00

F 1 6 J 9/26

識別記号

片内整理番号

F I

F 0 2 F 5/00

F 1 6 J 9/26

技術表示箇所

N

C